

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-281718

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

G03G 5/05
C09D133/06
C09D169/00
G03G 5/06
G03G 5/06

(21)Application number : 08-088103

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 10.04.1996

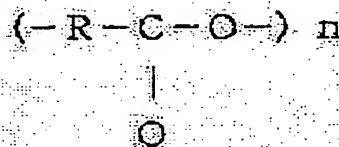
(72)Inventor : OHASHI TOYOJI
YABE MASAYOSHI
SUZUKI SHINICHI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoreceptor superior in performance for digital light input and repetition characteristics and long in life and high in stability by using a mixture of a polycarbonate resin and a resin specified in an acid value for a binder.

SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor is obtained by forming a photosensitive layer having titanylphthalocyanine dispersed into the binder resin comprising a mixture of the polycarbonate resin and the resin having an acid value of 1-50mgKOH/g on a conductive substrate. The titanylphthalocyanine to be used can be embodied by the amorphous one and the crystalline one having a strong diffraction peak at an angle of 27.3° and the like. The polycarbonate resin to be used is not especially limited so far as having a structure represented by the formula in which R is an organic divalent bonding group and (n) is a natural number, thus permitting the obtained photoreceptor to be used for the electrophotography in a digital recording system and the form a high-quality image sharp in edges to be realized even in the case of the conventional PPC photoreceptor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-281718

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/05	1 0 1		G 0 3 G 5/05	1 0 1
C 0 9 D 133/06	P G G		C 0 9 D 133/06	P G G
169/00	P L P		169/00	P L P
G 0 3 G 5/06	3 7 0		G 0 3 G 5/06	3 7 0
	3 7 3			3 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-88103

(22) 出願日 平成8年(1996)4月10日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大橋 豊史

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 矢部 昌義

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 鈴木 慎一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

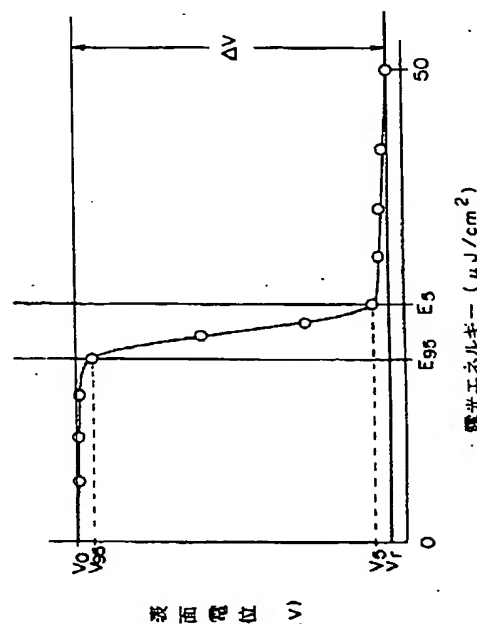
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 デジタル光入力に対して優れた性能（高 γ 特性）を有すると共に繰り返し特性に優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 チタニルフタロシアニンを結着樹脂中に分散してなる感光層を導電性基体上に設けた電子写真感光体において、結着樹脂をポリカーボネート樹脂と酸価が1～50mg KOH/gの樹脂の混合物とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタニルフタロシアニンを結着樹脂中に分散してなる感光層を導電性基体上に設けた電子写真感光体において、結着樹脂がポリカーボネート樹脂と酸価が1～50mg KOH/gの樹脂の混合物であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 上記電子写真感光体が、その光減衰曲線において閾値を有し、デジタル光入力用であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 上記酸価が1～50mg KOH/gの樹脂の量がポリカーボネート樹脂に対し5～30wt%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 上記チタニルフタロシアニンが、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.5° 、 24.1° 及び 27.3° にピークを示し、このうち 27.3° の回折ピークの強度が最も強いチタニルフタロシアニンである請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真において使用されるデジタル電子写真に適した電子写真感光体に関するものである。詳しくは、光減衰曲線において閾値を有し、高表面電位から低表面電位へ遷移させる露光エネルギー変化が小さい電子写真感光体（高 γ 値感光体）に関するものである。なお、本発明において、「光減衰曲線において閾値を有する」と言うことは以下のことを意味するものとする。即ち光減衰曲線において、帯電直後の初期電位を V_0 （V）、残留電位として $5.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の光を照射したときの表面電位を V_r （V）とした時の両者の差を ΔV （ $V_0 - V_r$ ）とする。この時、「95%表面電位」 V_{95} として、残留電位に ΔV の95%の値を加えた表面電位（ $V_{95} = \Delta V \times 0.95 + V_r$ ）をとり、「5%表面電位」 V_5 として、残留電位に ΔV の5%の値を加えた表面電位（ $V_5 = \Delta V \times 0.05 + V_r$ ）をとり、 V_{95} 、 V_5 を与える露光エネルギーを、各々「95%露光エネルギー」 E_{95} 、「5%露光エネルギー」 E_5 として求め、 E_5/E_{95} の値が5以下であることを意味するものとする。

【0002】

【従来の技術】カールソン法をはじめとする電子写真法は、原稿像をアナログ的に描写することを主眼点において開発されてきた。従って、入力光の明暗を忠実にトナー像の明暗として再現するために、そこで用いられる感光体としては、入力光量（対数値）に対して線形に相似する光電流が流れる特性を有することが求められてきた。そのため、このような特性（低 γ 特性）を有する感光剤を感光体の材料として選択することが原則的であった。そのため、電子写真法の初期段階における単純な光

2

導電体に近いものからはじまり、セレン（Se）系のアモルファス状態の感光層や、シリコン（Si）のアモルファス層や、Seのアモルファス層と類似すべく作られたZnOの結着層等が、感光体として使用されてきた。さらに近年では、特に有機半導体を使用したいわゆる機能分離型の感光層が感光体として使用されるまでに展開してきている。ところが、近年、電子写真技術とコンピュータ・通信が結合し、プリンターやファクシミリ的方式が電子写真記録方式に急激に移行し、また、通常のコピーマシーンであっても、反転、切りとり、白抜き等の画像処理を可能とする方式になりつつある。そのため、電子写真の記録方式も、従来のPPC用アナログ記録形式からデジタル記録形式への変更が望まれている。

【0003】また、デジタル記録方式で使用する入力光源としてArレーザー、He-Neレーザー等の気体レーザーや半導体レーザー、液晶等のシャッターアレイ、LED、ELアレイ等がある。なかでも半導体レーザーは小型化、低コスト化が可能であることから現在の主流となっており、半導体レーザーの発振波長である近赤外域に高い感度を有する感光剤が必要となる。

【0004】さらに、前記したように、アナログ概念に基づく伝統的な電子写真法に用いられている感光体は、低 γ 特性を有しており、その特性上、コンピューターのデータ出力用のプリンター、または画像をデジタル処理するデジタルコピー等、入力されたデジタル光信号をデジタル像として描写する必要がある電子写真には不向きである。即ち、コンピューターや画像処理装置から当該電子写真装置に達するまでの信号路におけるデジタル信号の劣化や、書き込み用の光ビームを集光させ、または、原稿像を結像させるための光学系による収差までも、これらの感光剤を用いた感光体は忠実に描写してしまい、本来のデジタル画像を再現し得ないからである。従って、この分野に利用できる高感度でかつ高 γ 特性を有するデジタル感光体の提供が強く渴望されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】こうした中、特開平1-169454号公報には、デジタル感光体の概念が開示されている。しかしながら、このデジタル感光体に使用できる材料に関しては、具体的に述べられていない。本発明は、この現状に鑑みなされたもので、デジタル光入力に対して優れた性能（高 γ 特性）を有すると共に、繰り返し特性の優れた高寿命、高安定な感光体を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、チタニルフタロシアニンをポリカーボネート樹脂と酸価度が1～50mg KOH/gの樹脂の混合物に分散させた感光体が、デジタル光入力に対して優れた性能（高 γ 特性）を有すると共に、繰り返し特性の優れた高寿命、高安定なデジ

50

3

タル感光体であることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】すなわち本発明は、チタニルフタロシアニンを結着樹脂中に分散してなる感光層を導電性基体上に設けた電子写真感光体において、結着樹脂がポリカーボネート樹脂と酸価度が1～50mg KOH/gの樹脂の混合物であることを特徴とする電子写真感光体である。特に光減衰曲線において閾値を有し、高表面電位から低表面電位へ遷移させる露光エネルギー変化が小さい電子写真感光体（高γ値感光体）である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

（1）チタニルフタロシアニン

チタニルフタロシアニンはこれまで様々な結晶形が知られているが、本発明で用いられるチタニルフタロシアニンとしては特に限られず、例えば、アモルファス形、通常、CuKα線を用いたX線回折スペクトルにおいてブラッグ角（2θ±0.2°）7.6°、25.3°、28.6°に主たるピークを有するα形、通常、ブラッグ角（2θ±0.2°）9.3°、13.3°、26.3°に主たるピークを有するβ形、通常、ブラッグ角（2θ±0.2°）7.0°、15.6°、23.4°、25.5°に主たるピークを有するc形、通常、ブラッグ角（2θ±0.2°）9.5°、24.1°、27.3°にピークを示し、このうち27.3°の回折ピークの強度が最も強い結晶形等が挙げられる。その中でもアモルファス形、β形及びブラッグ角（2θ±0.2°）9.5°、24.1°、27.3°にピークを示し、このうち27.3°の回折ピークの強度が最も強い結晶形が好ましく、更にX線回折スペクトルにおいてブラッグ角（2θ±0.2°）9.5°、24.1°、27.3°に、通常、ピークを示し、このうち27.3°の回折ピークの強度が最も強い結晶形のチタニルフタロシアニンが最も好ましい。

【0009】チタニルフタロシアニンの合成方法は、モーザー及びトーマスの「フタロシアニン化合物」(MOSER and THOMAS, "Phthalocyanine Compounds")の公知方法等、いずれの方法によっても良い。例えば、o-フタロニトリルと四塩化チタンを加熱融解またはα-クロロナフタレンなどの有機溶媒の存在下で加熱する方法、1,3-ジイミノイソインドリンとテトラブトキシチタンをN-メチルピロリドンなどの有機溶媒で加熱する方法により収率良く得られる。このように合成したチタニルフタロシアニンには塩素置換体フタロシアニンが含有されていても良い。また、上記記載の27.3°の回折ピークの強度が最も強いチタニルフタロシアニンの製造法としては、例えば、チタニルフタロシアニンを機械的に摩砕し、水と有機溶剤を加えて処理する、特開平2-289658号記載の方法等により製造できるが、この方法に限定されるものではなく、例えば他の製造方法により製

4

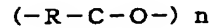
造可能であっても、結晶学的に同じ結晶形に属するものであれば包含するものである。

【0010】（2）ポリカーボネート樹脂

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、下記一般式に示される構造を持つものなら特に制限はない。

【0011】

【化1】



10

【0012】なお、上記一般式においてRは2価の有機残基を表わし、nは自然数を表わす。本発明で用いられるポリカーボネート樹脂の製造法としては、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸誘導体とのエステル交換により重合する方法（エステル交換法、熔融重合法）と芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを脱酸剤の存在下溶液中あるいは界面にて重合する方法（ホスゲン法）、環状オリゴカーボネートの開環重合による方法等がある。

【0013】本発明で使用されるポリカーボネート樹脂をホスゲン法（界面重合法）により製造する方法は、有機溶剤として、塩化メチレン、トルエン、キシレンが使用され、脱酸剤としてアルカリ水溶液が用いられ、ジヒドロキシ化合物のアルカリ水溶液に有機溶剤を共存させ、その中にホスゲンを吹き込むことによって重合を行う。ホスゲンは通常20%程度過剰に吹き込む。また、重合反応を促進させるために第三級アミンや第四級アンモニウム、ホスホニウム塩等を加えても良い。反応温度は、0～50℃であり、好ましくは10～30℃である。反応時間は温度、触媒等の条件によって変化するが、30分～5時間である。

【0014】本発明で使用されるポリカーボネート樹脂をエステル交換法により製造する方法は、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸の芳香族エステルとを塩基触媒存在下熔融重合する。エステル交換の触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、酸化亜鉛等の塩基性金属酸化物、各種金属の炭酸塩、酢酸塩、水素化物、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等の塩基性金属塩が用いられる。重合温度は、200～350℃の間で徐々に減圧にすることによって重合させる。最終的には1mmHg以下の高減圧とし反応を終了させる。反応時間は温度、触媒等の条件によって変化するが、2～5時間である。また、重合中は、分解、架橋等の異常反応を抑制するため一般に、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うべきである。

【0015】本発明に使用されるポリカーボネート樹脂は、数平均分子量は3000～500000が好ましく、更に10000～200000のものが好ましい。また、ガラス転移温度については20～300℃、更に好ましくは50～250℃である。この様なポリカーボネート樹脂は、上記各単量体を上記の方法で重合させて

50

5

も良いが、市販品を用いることもできる。市販品の例としては、三菱ガス化学(株)の「ユーピロン」(特にZ-200)、バイエルジャパン(株)の「APEC」等が挙げられる。

【0016】(3) 特定の酸価度を有する樹脂

本発明の酸価度が1~50mg KOH/gの樹脂は、酸価度が当該範囲内であれば特に限定されない。好ましい例としては重合活性モノマーとカルボキシル基を分子中に有する重合活性モノマー(以下、「含カルボン酸重合活性モノマー」と略す。)の共重合体が挙げられる。以下、この例について説明する。

【0017】上記重合活性モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等の炭素数2~8の炭化水素系モノマー類及び塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、三フッ化クロロエチレン、クロロブレン等の上記炭化水素系モノマーのハロゲン化物類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブチル酸ビニル、ヘキシル酸ビニル、オクチル酸ビニル等のビニルエステル類及びそのハロゲン化物類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸オクチル等の(メタ)アクリル酸エステル類及びそのハロゲン化物類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等のビニルエーテル類及びそのハロゲン化物類、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、オクチルアリルエーテル等のアリルエーテル類及びそのハロゲン化物類、アクリロニトリル、フマロニトリル、メチルブチロニトリル等のニトリル類及びそのハロゲン化物類、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル等のマレイン酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、等の芳香族感化水素系類及びクロロスチレン、クロロメチルスチレン等のハロゲン化芳香族感化水素系類が挙げられる。これらの中で好ましくは、エチレン、プロピレン、ブテン等の炭化水素系モノマー類及び塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン等のハロゲン化炭化水素系モノマー類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブチル酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、等の芳香族感化水素系類及びクロロスチレン、クロロメチルスチレン等のハロゲン化芳香族感化水素系類であり、さらに好ましいのは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブチル酸ビニル等のビニルエステル

6

類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル類である。

【0018】含カルボン酸重合活性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、スチレンカルボン酸等が挙げられる。これらの中で好ましくは、(メタ)アクリル酸、マレイン酸であり、さらに好ましいのは(メタ)アクリル酸である。重合活性モノマーと含カルボン酸重合活性モノマーの共重合は、通常ラジカル重合で行うがイオン重合でもよい。仕込み比は、得られる共重合体の酸価度が1~50mg KOH/gとなるよう調整する。用いる重合活性モノマー及び含カルボン酸重合活性モノマーにより、その反応速度、共重合性比、カルボン酸含有率が異なるが、おおむね重合活性モノマーに対し含カルボン酸重合活性モノマーを0.数モル%~十数モル%を目安とする。

【0019】ラジカル重合においては溶液でも懸濁でもよい。溶液重合の場合、上記重合活性モノマーを溶解させる溶媒、例えば、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N、N-ジメチルフォルムアミド等を用い、ラジカル開始剤を添加して行うことができる。懸濁重合の場合は、上記重合活性モノマーと含カルボン酸重合活性モノマーの混合溶液にラジカル開始剤を添加し、それを多量の水に注ぎ懸濁させて行うことができる。

【0020】ラジカル開始剤としては、一般のラジカル重合に用いられるものを用いることができるが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過酸化水素、過硫酸カリウム等の無機過酸化物等が挙げられる。重合温度、重合時間は用いる開始剤によって異なるが、重合温度としては、20~150℃が好ましく、更に50~120℃が好ましい。重合時間は、1~30時間が好ましく、更に3~20時間が好ましい。

【0021】共重合体の単離は、溶液重合では、重合液をエーテル、ヘキサン等の貧溶媒に注ぎ再沈殿させる方法、懸濁重合では、濾別或いは遠心分離により単離することができる。共重合体の酸価度は1~50mg KOH/g、好ましくは1~45mg KOH/g、更に好ましくは1~40mg KOH/gである。

【0022】共重合体の数平均分子量は、3000~500000が好ましく、更に5000~300000が好ましい。この様な酸価度を有する樹脂は、上記各重合活性モノマーを上記の方法で重合させても良いが、市販品を用いることもできる。市販品の例としては、三菱レーヨン(株)の「BRレジン」、セントラル硝子(株)の「セフラルコート」、旭硝子(株)の「サイラーコート」等が挙げられる。

【0023】上記酸価度を有する樹脂の添加率は、結着樹脂であるポリカーボネート樹脂の重量に対して5~30wt%、好ましくは5~25wt%、更に好ましくは5

7

～20wt%である。30wt%以上でも高ガンマ性は示すが、繰り返し特性に若干の特性低下が見られる場合がある。

【0024】(4) 電子写真感光体

本発明の電子写真感光体は、上述のチタニルフタロシアニンを上述のポリカーボネート樹脂と酸価度を有する樹脂中に分散させた感光層を導電性基体上に設けることにより得られる。すなわち、上述の方法で製造されたチタニルフタロシアニン、ポリカーボネート樹脂と酸価度を有する樹脂の混合物を溶剤等とともに、ボールミル、アトライター等の混練分散機で均一に分散させ、導電性基体上に塗布して、単層の感光層を形成させればよい。

【0025】すなわち、このチタニルフタロシアニンとポリカーボネート樹脂と酸価度を有する樹脂の混合物を、混合物樹脂のチタニルフタロシアニンに対する重量比を1～10程度にして溶剤とともに混合する。そして、混合されたチタニルフタロシアニンと混合物樹脂とを、通常電子写真感光体に用いられるアルミニウム等の金属、もしくは、導電処理した紙、プラスチックなどの導電性基体上に塗布し、感光層を形成させる。

【0026】塗布液に使用する溶剤は、上記を混合物樹脂を溶解し、かつ性能を阻害するフタロシアニンの結晶が成長しないものから選択することが好ましく、このような性質を有する溶剤として、例えば、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリウム、ジグリウム、アニソール等のエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、シクロヘキサノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等を挙げることができる。これらの溶剤については、1種を単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0027】塗布方法としては、必要ならば上記混合物にトルエン、シクロヘキサノン等の溶剤を加えて粘度を調整し、エアードクターコーター、プレートコーター、ディップコーター、リングコーター、ロッドコーター、リバースコーター、スプレーコーター、ホットコーター、スクイーズコーター、グラビアコーター等の塗布方式で被膜形成を行う。塗布後、光導電性層として十分な帯電電位が付与されるようになるまで乾燥を行う。乾燥は室温における予備乾燥後、30～300℃の温度で1分～24時間の範囲で行う。

【0028】本発明による上記のような手段に従って製造された電子写真感光体（以下、本発明の感光体とする）は、通常、樹脂／光導電性材料が重量比で1以上で

8

ある。従って、例えば、樹脂／光導電材料の重量比が0.2である酸化亜鉛を用いた従来の感光体の場合に比べ、樹脂量が多い。よって、被膜の物理的強度があり、可撓性に富む感光体を実現することができる。

【0029】さらに、感光体の諸特性を改善する目的で、導電性基体と感光層との間に下引き層、感光層上にオーバーコート層を設けることも可能である。また、安定性等を改善する目的で酸化防止剤等の添加剤を加えることもできる。この様にして得られる感光層の膜厚は5～50μmの範囲が好ましく、10～30μmの範囲が更に好ましい。

【0030】以上のようにして製造された本発明の感光体は、導電性基体との接着性が大きく、耐湿性が良好であり、経時変化が少なく、毒性上の問題が少なく、製造が容易であり、安価である等の実用上優れた特徴を有するものである。上記のようにして得た本発明の感光体は、通常、正帯で用いられ、従来の感光体の場合に比し、特異的な光電流の流れ方をするためデジタル光入力用感光体として用いることができる。

【0031】すなわち、従来の感光体は、上述したように、入力光量（の対数値）に対して線形に対応した量の光電流が流れるのに対して、本発明の感光体は、ある入力光量までは光電流が流れず、或いはごく少量であり、その光量を越えた直後から急激に光電流が流れ出すという光減衰曲線において閾値を有するものである（図4参照）。

【0032】デジタル記録は、画像階調をドット面積によって表現するため、この記録方式に使用される感光体の光感度特性は上記のものが好ましい。なぜなら、レーザースポットを光学系で正確に変調したとしても、スポットそのものの光量の分布やハローは原理的に避けられない。従って、光エネルギー（入力光量）の変化を段階的にひろう従来の感光体では光量変化によってドットパターンが変化し、ノイズとしてカブリの原因になる。従って、本発明の感光体は、デジタル光入力用感光体に有利な感光体である。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

（チタニルフタロシアニンの製造例）

40 製造例1

1, 3-ジイミノイソインドリン58g、テトラブトキシチタン51gをα-クロロナフタレン300ml中で210℃にて5時間反応後、150℃で熱濾過し、α-クロロナフタレン、ジメチルホルムアミド（DMF）の順で洗浄した。その後、熱DMF、熱水、メタノールで洗浄、乾燥して51gのチタニルフタロシアニンを得た。このチタニルフタロシアニンのX線図を図1に示す。ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）9.3°、13.2°、26.2°にピークを有するβ形チタニルフタロシアニンである。

9

【0034】製造例2

製造例1で製造したチタニルフタロシアン4gを硫酸400gに0℃で溶解し、この酸溶液を0℃に冷却した水4Lに滴下した。滴下終了後1時間攪拌し、濾過した後、水で濾液が中性となるまで洗浄してチタニルフタロシアン3.1gを得た。このチタニルフタロシアンのX線図を図2に示す。特に鋭いピークを有さないアモルファス形である。

【0035】製造例3

製造例1で製造したチタニルフタロシアン6gとガラスビーズ50gを100mlのポリビンに入れ、ペイントシェーカー（レッドデビル社製）で40時間摩砕した。その後、メタノールでチタニルフタロシアンをガラスビーズから分離し、得られたチタニルフタロシアンを水100mlで洗浄した。このチタニルフタロシアンウエットケーキを水100mlとジクロロベンゼン10mlの混合溶液に加え1時間攪拌し、濾過後、メタノールで洗浄し、チタニルフタロシアン4.3gを得た。このチタニルフタロシアンのX線図を図3に示す。ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 9.5° 、 24.1° 、 27.3° にピークを有し、このうち 27.3° の回折ピークの強度が最も強い。

【0036】（ポリカーボネート樹脂の製造例）

製造例4

攪拌装置、還流冷却器、温度計、ガス導入管、pH電極、滴下ロートを備えた2Lフラスコを窒素置換した後、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（147.4g、0.55モル）、亜硫酸水素ナトリウム（0.11g）、水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：55g、1.38モル、水：600ml）、塩化メチレン（400ml）を入れた。反応温度を23~27℃に保ち、激しく攪拌しながらホスゲンを反応溶液のpHが7に下がるまで吹き込んだ。反応に要する時間は約2時間であった。約70gのホスゲンが使用された。次に水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：30g、水：30ml）、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム（4.8g）を加え、25~35℃で1時間激しく攪拌した。反応終了後、水相から有機相を分離し、有機相を水（500ml）で3回洗浄した。更に2%HCl水溶液（500ml）、水（500ml）で洗浄した。洗浄後、メタノール中に投入し、濾別後、減圧下100℃で10時間乾燥させた。

【0037】製造例5

製造例4の1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（147.4g、0.55モル）を1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（73.7g、0.275モル）とビスフェノールA（62.5g、0.275モル）に変え、製造例4と同様に重合した。

【0038】製造例6

10

製造例4の1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（147.4g、0.55モル）を1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（73.7g、0.275モル）とビスフェノールF（55g、0.275モル）に変え、製造例4と同様に重合した。

【0039】製造例7

製造例4の1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（147.4g、0.55モル）を1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（170.5g、0.275モル）とビスフェノールA（62.5g、0.275モル）に変え、製造例4と同様に重合した。

【0040】製造例8

製造例4の1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（147.4g、0.55モル）を1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン（73.7g、0.275モル）と1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-フェニルエタン（79.8g、0.275モル）に変え、製造例4と同様に重合した。

【0041】（酸価度を有する樹脂の製造例）

製造例9

酢酸ビニル31g、メタアクリル酸3.5g（酢酸ビニル/メタアクリル酸モル比：9/1）、過酸化ラウロイル1.6gをトルエン40mlに溶解させ、80℃、5時間重合した。その後、反応混合物を2Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量24gで共重合体を得た。滴定法により酸価度をもとめたところ35.4mg KOH/gであり、GPCによる数平均分子量（ポリスチレン換算、移動層：テトラヒドロフラン）は2.5万であった。

【0042】製造例10

メタアクリル酸メチル37.1g、メタアクリル酸3.5g（メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸モル比：9/1）、過酸化ラウロイル0.8gをトルエン40mlに溶解させ、80℃、5時間重合した。その後、反応混合物を2Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量26gで共重合体を得た。酸価度は38.1mg KOH/gで、数平均分子量は4.3万であった。

【0043】製造例11

メタアクリル酸メチル26.5g、メタアクリル酸2.45g（メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸モル比：9/1）、過酸化ラウロイル0.082gをトルエン100mlに溶解させ、70℃、10時間重合した。

11

その後、反応混合物を2Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量16.5gで共重合体を得た。酸価度は40.3mg KOH/gで、数平均分子量は14万であった。

【0044】製造例12

メタアクリル酸メチル53g、メタアクリル酸4.9g (メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸モル比: 9/1)、過酸化ラウロイル0.082gをトルエン100mlに溶解させ、70℃、10時間重合した。その後、反応混合物を3Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド100mlに再溶解させ、4Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量37gで共重合体を得た。酸価度は35.9mg KOH/gで、数平均分子量は30万であった。

【0045】製造例13

メタアクリル酸メチル40.8g、メタアクリル酸0.34g (メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸モル比: 9.9/0.1)、過酸化ラウロイル0.8gをトルエン40mlに溶解させ、80℃、5時間重合した。その後、反応混合物を2Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量21gで共重合体を得た。酸価度は4.3mg KOH/gで、数平均分子量は3.5万であった。

【0046】製造例14

メタアクリル酸メチル53g、メタアクリル酸2.3g (メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸モル比: 9.5/0.5)、過酸化ラウロイル0.082gをトルエン100mlに溶解させ、70℃、10時間重合した。その後、反応混合物を3Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量17gで共重合体を得た。酸価度は20.2mg KOH/gで、数平均分子量は35万であった。

【0047】製造例15

メタアクリル酸メチル53g、マレイン酸3.3g (メタアクリル酸メチル/マレイン酸モル比: 9/1)、過酸化ラウロイル0.082gをトルエン100mlに溶解させ、70℃、10時間重合した。その後、反応混合物を3Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量26gで共重合体を得た。酸価度は37.8mg KOH/gで、数平均分子量は21万であった。

12

【0048】製造例16

スチレン53.5g、メタアクリル酸4.9g (スチレン/メタアクリル酸モル比: 9/1)、過酸化ラウロイル0.082gをトルエン100mlに溶解させ、70℃、10時間重合した。その後、反応混合物を3Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド100mlに再溶解させ、4Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量22gで共重合体を得た。酸価度は25.4mg KOH/gで、数平均分子量は26万であった。

【0049】(比較製造例) 以下、本発明の各実施例による酸価度を有する樹脂を評価するために用いる比較例としての下記樹脂の製造法を説明する。

比較製造例1

比較製造例1はメタアクリル酸メチルとメタアクリル酸の共重合体でなく、メタアクリル酸メチルの単独重合体である点のみ、製造例10と相違する。この比較製造例1ではメタアクリル酸メチル37.1g、過酸化ラウロイル0.8gをトルエン40mlに溶解させ、80℃、5時間重合した。その後、反応混合物を2Lのエーテル中に注ぎ、重合体を析出させた。得られた重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量32gで重合体を得た。酸価度は0mg KOH/gで、数平均分子量は2.8万であった。

【0050】比較製造例2

比較製造例2はメタアクリル酸メチルとメタアクリル酸の仕込み比において、メタアクリル酸量が多い点のみ、製造例10と相違する。この比較製造例2ではメタアクリル酸メチル33g、メタアクリル酸6.9g (メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸モル比: 8/2)、過酸化ラウロイル0.8gをトルエン40mlに溶解させ、80℃、5時間重合した。その後、反応混合物を2Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量20gで共重合体を得た。酸価度は72mg KOH/gで、数平均分子量は3.3万であった。

【0051】比較製造例3

比較製造例3はメタアクリル酸メチルとメタアクリル酸の仕込み比において、メタアクリル酸量が更に多い点のみ、製造例10と相違する。この比較製造例3ではメタアクリル酸メチル20.6g、メタアクリル酸17.2g (メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸モル比: 5/5)、過酸化ラウロイル0.8gをトルエン40mlに溶解させ、80℃、5時間重合した。その後、反応混合物を2Lのエーテル中に注ぎ、共重合体を析出させた。得られた共重合体をジメチルホルムアミド50mlに再溶解させ、2Lのエーテルで再沈殿し、80℃、12時間真空乾燥した。収量19gで共重合体を得た。酸

13

価度は215.6mg KOH/gで、数平均分子量は3.1万であった。

【0052】次に、得られたチタニルフタロシアン、ポリカーボネート樹脂、酸価度を有する樹脂を用いた本発明の電子写真感光体の実施例を説明する。

実施例1

製造例1で得られたβ形チタニルフタロシアン0.25gを、製造例4で得られたポリカーボネート樹脂0.9g、製造例9で得られた酸価度35.4mg KOHを有する樹脂0.1g、トルエン6.5g、ガラスビーズ10(直径2mm)12gとともにガラス容器中に密閉し、ペイントシェーカー(レッドデビル社製)により4時間分散させ、分散後ガラスビーズを分離し感光体塗布液を

14

得た。この感光体塗布液を厚さ90μmの脱脂したアルミシート上にワイヤーバー法により塗布し、室温で予備乾燥後、オープン中で100℃、1時間の乾燥処理を行い、感光体を得た。この時感光層の膜厚は、18μmであった。

【0053】実施例2～20

下記第1表に示されるチタニルフタロシアン(TiOPc)0.25g、酸価度を有する樹脂、ポリカーボネート樹脂(PCR)を用い、実施例1と同様な方法で感光体を得た。

【0054】

【表1】

第1表

実施例	TiOPc	酸価度を有する樹脂(g, wt%) (酸価度mg KOH/g)	PCR (g, wt%)
2	製造例2	製造例9 (0.1, 10) (35.4)	製造例4 (0.9, 90)
3	製造例3	製造例9 (0.1, 10) (35.4)	製造例4 (0.9, 90)
4	製造例2	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例5 (0.9, 90)
5	製造例3	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例5 (0.9, 90)
6	製造例2	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例6 (0.9, 90)
7	製造例3	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例6 (0.9, 90)
8	製造例2	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例7 (0.9, 90)
9	製造例3	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例7 (0.9, 90)
10	製造例2	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例8 (0.9, 90)
11	製造例3	製造例10 (0.1, 10) (38.1)	製造例8 (0.9, 90)

【0055】

40 【表2】

第1表 (つづき)

実施例	TiOPc	酸価度を有する樹脂(g, wt%) (酸価度mg KOH/g)	PCR (g, wt%)
12	製造例3	製造例11 (0.1, 10) (40.3)	製造例7 (0.9, 90)
13	製造例3	製造例12 (0.1, 10) (35.9)	製造例7 (0.9, 90)
14	製造例3	製造例13 (0.1, 10) (4.3)	製造例7 (0.9, 90)
15	製造例3	製造例14 (0.1, 10) (20.2)	製造例7 (0.9, 90)
16	製造例3	製造例15 (0.1, 10) (37.8)	製造例7 (0.9, 90)
17	製造例3	製造例16 (0.1, 10) (25.4)	製造例7 (0.9, 90)
18	製造例3	製造例10 (0.05, 5) (38.1)	製造例7 (0.95, 95)
19	製造例3	製造例10 (0.2, 20) (38.1)	製造例7 (0.8, 80)
20	製造例3	製造例10 (0.3, 30) (38.1)	製造例7 (0.7, 70)

【0056】実施例21

製造例3で得られたチタニルフタロシアニン0.25gを、製造例7で得られたポリカーボネート樹脂0.9g、「セフラルコート・A202B」(セントラル硝子製、酸価度: 3mg KOH/g) 0.1g、トルエン6.5g、ガラスビーズ(直径2mm) 12gとともに 30 ガラス容器中に密閉し、ペイントシェーカー(レッドデビル社製)により4時間分散させ、分散後ガラスビーズを分離し感光体塗布液を得た。この感光体塗布液を厚さ90μmの脱脂したアルミシート上にワイヤーバー法により塗布し、室温で予備乾燥後、オープン中で100℃、1時間の乾燥処理を行い、感光体を得た。感光層の厚さは18μmであった。

【0057】実施例22

実施例21でポリカーボネート樹脂を0.8g、「セフラルコート・A202B」(セントラル硝子製、酸価 40 度: 3mg KOH/g)を0.2gに変えた他は同様にを行い、感光体を得た。

【0058】以下、本発明の各実施例による酸価度を有

する樹脂を評価するために用いる比較例を説明する。

比較例1

製造例1で得られたチタニルフタロシアニン0.25gを、製造例4で得られたポリカーボネート樹脂1.0g、トルエン6.5g、ガラスビーズ(直径2mm) 12gとともにガラス容器中に密閉し、ペイントシェーカー(レッドデビル社製)により4時間分散させ、分散後ガラスビーズを分離し感光体塗布液を得た。この感光体塗布液を厚さ90μmの脱脂したアルミシート上にワイヤーバー法により塗布し、室温で予備乾燥後、オープン中で100℃、1時間の乾燥処理を行い、感光体を得た。感光層膜厚は18μmであった。

【0059】比較例2～11

下記第2表に示されるチタニルフタロシアニン(TiOPc) 0.25g、酸価度を有する樹脂、ポリカーボネート樹脂(PCR)を用い、比較例1と同様な方法で感光体を得た。

【0060】

【表3】

第2表

比較例	TiOPc	酸価度を有する樹脂 (g, wt%)	PCR (g, wt%)
2	製造例2	無し	製造例4 (1, 100)
3	製造例3	無し	製造例4 (1, 100)
4	製造例2	無し	製造例5 (1, 100)
5	製造例3	無し	製造例5 (1, 100)
6	製造例3	無し	製造例6 (1, 100)
7	製造例3	無し	製造例7 (1, 100)
8	製造例3	無し	製造例8 (1, 100)
9	製造例3	比較製造例1 (0, 1, 10) (0)	製造例7 (0, 9, 90)
10	製造例3	比較製造例2 (0, 1, 10) (72)	製造例7 (0, 9, 90)

【0061】

【表4】

第2表 (つづき)

比較例	TiOPc	酸価度を有する樹脂 (g, wt%)	PCR (g, wt%)
11	製造例3	比較製造例3 (0, 1, 10) (215, 6)	製造例7 (0, 9, 90)

【0062】〈電子写真感光体の評価〉上記で得られた各実施例及び各比較例の感光体について、光感度特性を感光体評価装置（シンシアー55、ジェンテック社製）を用いて評価した。まず、+6.0KVの電圧でコロナ帯電させ、光強度が異なった780nmの単色光をコロナ帯電させた感光体に各々照射し、各光強度に対する光減衰時間曲線（照射時間に対する表面電位の特性曲線）を各々測定した。そして、その曲線から得られた一定時間照射（ここでは0.075秒）後における表面電位を、各々光エネルギーに対してプロットした。これを光減衰曲線と称し、一例を図4に示す。

【0063】表面電位を帯電直後の初期電位 V_0 とほぼ同じ程度（95%表面電位）に維持できる光エネルギーを E_{95} （光減衰曲線における立ち下がり点の光エネルギー

一）、表面電位を $50\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 照射後の残留電位 V_r 程度（5%表面電位）までに低下させることのできる光エネルギーを E_5 （光減衰曲線における立ち上がり点の光エネルギー）とし、 E_5/E_{95} の値を以下の評価基準でデジタル記録可能の目安とした。

【0064】

$$0 < E_5/E_{95} \leq 5 : \text{デジタル記録可能}$$

$$5 < E_5/E_{95} : \text{アナログ記録}$$

また、 $0 < E_5/E_{95} \leq 5$ であるもののうち、 E_{95} が小さいほど光感度がよく、電子写真感光体として優れているといえる。評価結果を第3表に示す。

【0065】

【表5】

第3表 感光体特性

実施例	V ₀ (V)	E _{0.1} ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	E _s ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	E _s E _{0.1}	V _r (V)
1	560	0.5	2.4	4.8	50
2	550	0.4	1.8	4.5	10
3	570	0.3	1.2	4.0	10
4	580	0.3	1.2	4.0	10
5	600	0.2	0.6	3.0	15
6	570	0.3	1.2	4.0	10
7	600	0.2	0.6	3.0	15
8	570	0.3	1.2	4.0	10
9	590	0.2	0.5	2.5	10
10	580	0.3	1.2	4.0	10
11	600	0.2	0.5	2.5	10
12	600	0.2	0.7	3.5	20
13	600	0.2	0.8	4.0	30
14	600	0.2	0.9	4.5	30
15	600	0.2	0.8	4.0	25
16	570	0.2	0.6	3.0	15

【0066】

【表6】

第3表 (つづき)

実施例	V_0 (V)	$E_{0.5}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	E_s ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	$\frac{E_s}{E_{0.5}}$	V_r (V)
17	600	0.2	0.6	3.0	15
18	600	0.2	0.7	3.5	10
19	560	0.2	0.4	2.0	5
20	550	0.2	0.3	1.5	5
21	600	0.2	0.4	2.0	5
22	600	0.2	0.3	1.5	5
比較例					
1	500	0.8	12.0	15	100
2	550	0.4	5.2	13	50
3	590	0.3	5.0	17	80
4	570	0.4	5.0	13	50
5	590	0.3	3.9	13	50
6	600	0.3	3.0	10	50
7	600	0.3	2.1	7	50
8	600	0.3	2.4	8	50
9	600	0.4	6.0	15	120
10	150	0.2	0.5	2.5	5
11	70	—	—	—	—

【0067】なお、比較例7は表面電位の光減衰がほぼ見られず、 V_0 以外の値は測定できなかった。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のチタニルフタロシアニンをポリカーボネート樹脂と酸価度が1～50mg KOH/gである樹脂に分散させてなる感光体は、光入力に対し特異な光電力の流れ方、すなわち、アナログ光であってもデジタル光であってもデジタル信号として出力できるものである。従って、デジタル記録形式の電子写真に使用できると共に、従来のPPC（アナ

ログ光入力）用感光体に使用してもエッジのシャープな高画質画像を実現できるものである。

【図面の簡単な説明】

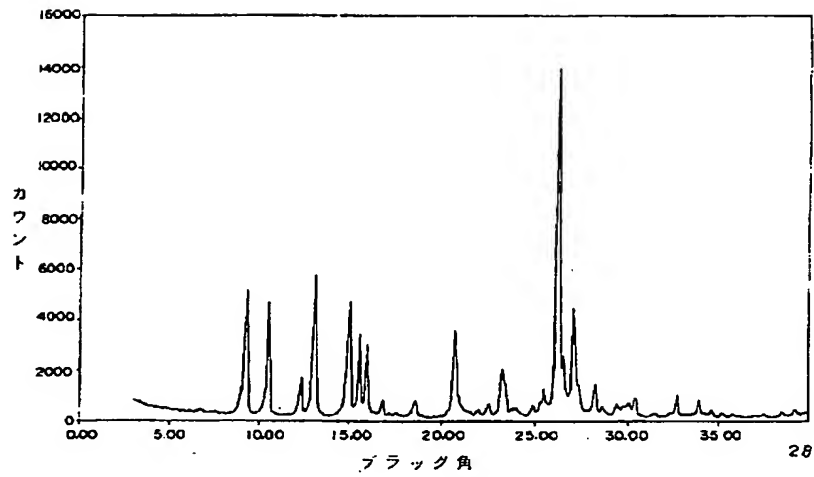
【図1】製造例1で得たチタニルフタロシアニンのX線図

【図2】製造例2で得たチタニルフタロシアニンのX線図

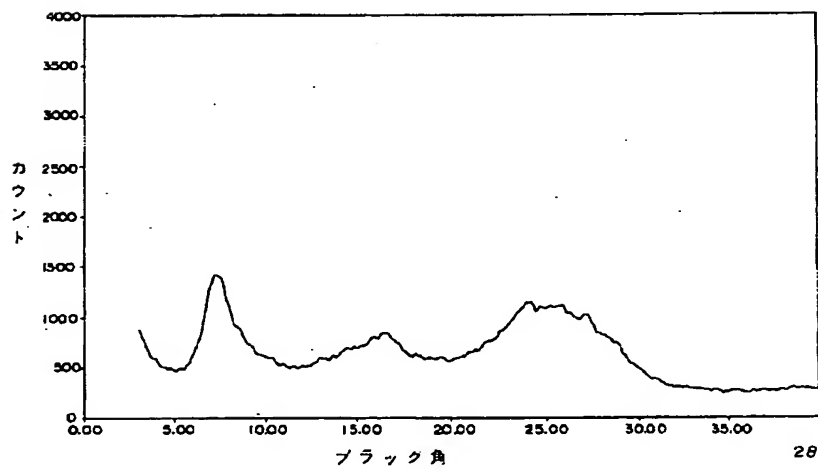
【図3】製造例3で得たチタニルフタロシアニンのX線図

【図4】光減衰曲線の一例を示す図

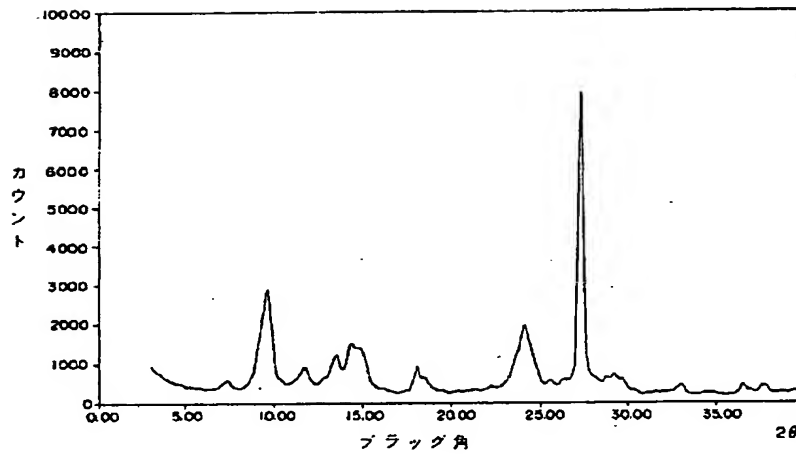
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

